

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Ju-yup KIM et al)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: September 25, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC)	
SOLUTION AND LITHIUM BATTERY)	
EMPLOYING THE SAME)	
)	
)	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2002-71397

Filed: November 16, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: September 25, 2003

By: 

Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-71397

Date of Application: 16 November 2002

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

21 December 2002

COMMISSIONER

1020020071397

2002/12/23

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0002

[Filing Date] 2002.11.16

[IPC] H01M

[Title] Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery
employing the same

[[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] KIM, Ju Yup

[I.D. No.] 720121-1010914

[Zip Code] 137-030

[Address] 105-503 Donga Apt., Jamwon-dong, Seocho-gu, Seoul

[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] CHO, Myung Dong

[Address] 104-1801 Sinyoungtong Hyundai Apt., Banwol-ri, Taean-eub,
Hwaseong-gun, Kyungki-do

[Nationality] U.S.A.

1020020071397

2002/12/23

[Inventor]

[Name]	RYU, Young Gyoon
[I.D. No.]	690712-1094518
[Zip Code]	442-470
[Address]	553-504 Jinheung Apt., 963-2 Youngtong-dong, Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality]	Republic of Korea

[Application Order]

I/We file as above according to Art. 42 of the Patent Law.
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	13 Sheet(s)	13,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	0 Claim(s)	0 won
[Total]	42,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0071397
Application Number PATENT-2002-0071397

출원년월일 : 2002년 11월 16일
Date of Application NOV 16, 2002

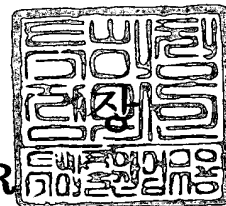
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.

52



2002 년 12 월 21 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.11.16
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	비수계 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김주엽
【성명의 영문표기】	KIM, Ju Yup
【주민등록번호】	720121-1010914
【우편번호】	137-030
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 동아아파트 105동 503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조명동
【성명의 영문표기】	CHO, Myung Dong
【주소】	경기도 화성군 태안읍 반월리 신영통현대 아파트 104동 1801호
【국적】	US

【발명자】**【성명의 국문표기】**

류영균

【성명의 영문표기】

RYU, Young Gyoon

【주민등록번호】

690712-1094518

【우편번호】

442-470

【주소】

경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 553동 504호

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인

필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

13 면 13,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

42,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 비수계 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬 금속의 안정화 효과와 리튬 이온의 이온 전도도를 개선시킬 수 있는 비수계 전해액과 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

본 발명의 비수계 전해액은 치환 또는 비치환된 아세테이트계 화합물을 포함한다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

비수계 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지{Non-aqueous electrolytic solution and lithium battery employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이온 2차 전지의 충방전 효율 특성을 나타낸 그래프이고,

도 2는 본 발명의 실시예 7 내지 11 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이온 2차 전지의 충방전 효율 특성을 나타낸 그래프이며,

도 3은 본 발명의 실시예 12 내지 16 및 비교예 2에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지의 충방전 효율 특성을 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명의 실시예 17 내지 20 및 비교예 2에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지의 충방전 효율 특성을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 비수계 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬 금속의 안정화 효과와 리튬 이온의 이온 전도도를 개선시킬 수 있는 비수계 전해액과 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

- <6> 최근 캠코더, 휴대용 통신기기, 휴대용 컴퓨터 등의 각종 소형 휴대 전자기기의 소형화 및 경량화가 요구됨에 따라 구동 전원인 전지의 소형화, 경량화, 박형화 및 고용량화에 대한 요구가 높아지고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <7> 현재 상용화되어 사용되고 있는 리튬 이온 2차 전지는 음극 활물질로서 카본을, 양극 활물질로서 전이금속 산화물(주로 LiCoO_2)을 사용하고 있다. 이 중 음극 활물질인 카본의 경우 이론적 에너지 밀도가 372mA/g 으로 리튬 금속을 직접 사용하는 경우 (3680mA/g)에 비해 매우 낮은 값을 나타낸다.
- <8> 현재 리튬 이온 전지의 음극 재료는 탄소를 사용하지만 리튬 금속 전지는 탄소 대신 리튬 금속을 직접 사용하는 것이다. 이와 같이 음극 활물질로서 탄소 대신 리튬 금속을 사용하는 경우 상당한 부피 및 무게의 감소를 가져 올 수 있다. 이것이 리튬 금속 전지의 가장 큰 장점이며, 리튬 금속 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 직접적인 이유가 되기도 한다.
- <9> 그러나 리튬 금속 전지는 싸이클에 따른 급격한 용량감소, 충방전시 부피변화, 전지의 안정성 등의 문제점을 갖고 있는데, 이 모든 원인이 충방전시 수지상 리튬의 성장에 의한 것이라고 알려져 있다. 즉 모든 금속 중 가장 작은 밀도(0.53g/cm^2), 가장 높은 전위차(-3.045V vs 표준 수소 전극(standard hydrogen electrode)), 가장 높은 에너지 밀도(3860mAh/g)를 갖고 있으면서도 현재까지 리튬 금속을 애노드로 사용한 2차 전지가 상용화되지 못하고 있다.
- <10> 상기 충방전지 수지상 리튬이 성장하는 문제를 해결하기 위한 연구가 활발히

진행되고 있으며, 리튬을 안정화시키는 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 물리적인 방법인 보호막에 의한 수지상 리튬의 성장을 억제시키는 방법 및 화학적인 방법에 의한 억제 방법이 있다.

<11> Besenhard(J. of Electroanal.Chem., 1976, 68, 1) 등은 증착된 리튬의 구조가 표면 막의 화학적 조성, 물리적 구조에 크게 의존한다는 것을 밝혀낸 바 있다. 즉 표면 막의 물리적, 화학적인 불균일성이 수지상 리튬의 형성을 초래하는 것이다.

<12> 최근 Yoshio 등(37th Battery Symposium in Japan, 1996)은 이런 리튬 음극의 비가역성을 개선하기 위해 리튬 금속의 표면 상태를 제어하여 가역성을 높이는 연구들을 진행하였다. 이들 연구는 주로 전해액이나 리튬 금속 자치에 첨가제(additives)를 적용하여 리튬 표면의 성질을 개선하고자 하는 것이다. 예를 들어, 첨가제로서 이산화탄소, 2-메틸 퓨란, 요오드화 마그네슘, 벤젠, 피리딘, 하이드로 퓨란, 계면활성제 등을 첨가하여 치밀하며 얇고 균일한 표면 층을 인위적으로 만들어 표면 성질을 개선한 바 있다. 이러한 연구들은 리튬 금속 표면에 균일하고 리튬 이온의 전도성이 높은 보호막 층을 형성하여 균일한 전류 분포를 유도하여 수지상 리튬의 형성을 막는데 목적이 있다.

<13> Naoi(K. Naoi 등, J. of Electrochem.Soc., 147, 813(2000)) 등은 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 내부의 나선형 에틸렌 옥사이드 체인 중심 부분이 리튬의 충방전시 리튬 이온의 경로로서 작용하는 원리를 이용하여 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 리튬 금속 표면에 흡착시켜 충방전시 균일한 보호막을 유지시켜 준다는 연구 결과를 보고하였다. 또한 Ishikawa(M. Ishikawa 등, J. of Electrochem., 473, 279(2000)) 등은 요오드화 알루미늄(AlI_3)나 요오드화마그네슘(MgI_2)을 유기 전해질 내에 첨가하여 리튬과의 합금을 형성함으로써 수지상 리튬의 성장을 억제하여 충방전 효율을 증가시킬 수 있다는

연구 결과를 발표하였다. 하지만 이러한 노력들조차 계속되는 충방전, 함침 시간에 따른 균일한 표면 막을 유지하는데 한계가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 리튬 금속 전극을 사용하는 경우, 리튬의 반응성을 억제하고 리튬의 이온 전도도를 향상시켜 리튬의 충방전 효율을 향상시킬 수 있는 비수계 전해액을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 비수계 전해액을 채용하여 충방전 효율이 개선된 리튬 전지를 제공하는 것이다.

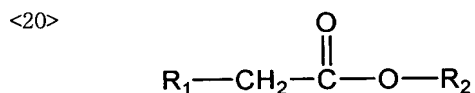
【발명의 구성 및 작용】

<16> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,

<17> 리튬염과 유기용매로 이루어진 비수계 전해액에 있어서,

<18> 하기 화학식 1로 나타내는 화합물중 선택되는 하나 이상을 포함하는 비수계 전해액을 제공한다.

<19> <화학식 1>



<21> 상기 식중, R₁은 수소원자, 할로젠원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30

의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기, 또는

$$\text{R}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$$
 (상기 식중, R_3 는 수소원자, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다)을 나타내며,

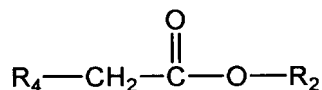
<22> R_2 는 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

<23> 상기 화학식 1의 화합물은 유기용매 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

<24> 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<25> <화학식 2>

<26>

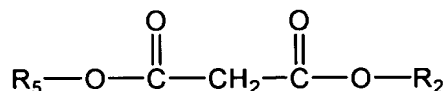


<27> 식중, R_4 는 수소원자, 할로젠원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기를 나타낸다.

테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기를 나타내며, R₂는 상기 정의한 바와 같다.

<28> <화학식 3>

<29>



<30> 식중, R₅는 수소원자, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타내며, R₂는 상기 정의한 바와 같다.

<31> 상기 화학식 2의 화합물로서는 디메틸 아세테이트, 메틸-에틸 아세테이트, 메틸-부틸 아세테이트, 디에틸 아세테이트, 에틸-메틸 아세테이트, 에틸-부틸 아세테이트, 디부틸 아세테이트, 부틸-에틸 아세테이트, 부틸-메틸 아세테이트 등을 사용할 수 있다.

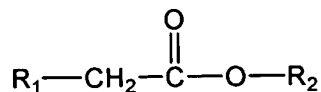
<32> 상기 화학식 3의 화합물로서는 디메틸 말로네이트, 메틸-에틸 말로네이트, 메틸-부틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트, 에틸-메틸 말로네이트, 에틸-부틸 말로네이트, 디부틸 말로네이트, 부틸-에틸 말로네이트, 부틸-메틸 말로네이트 등을 사용할 수 있다.

<33> 본 발명의 비수계 전해액을 구성하는 유기용매로서는 폴리글라임계 화합물, 옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 및 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 사용할 수 있다.

- <34> 상기 폴리글라임계 화합물로서는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃}, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅}, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃}, 및 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅}로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.
- <35> 상기 디옥소란계 화합물로서는 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 및 4-에틸-1,3-디옥소란 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.
- <36> 상기 카보네이트계 화합물로서는 메틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <37> 상기 비수계 전해액을 구성하는 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M인 것이 바람직하다.
- <38> 본 발명의 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <39> 캐소드;
- <40> 애노드;
- <41> 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이타; 및
- <42> 상술한 비수계 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지를 제공한다.

- <43> 상기 캐소드는 리튬복합산화물, 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y (x \text{는 } 2.5-20, y \geq 2)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 애노드는 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합전극인 것이 바람직하다.
- <44> 이하, 본 발명의 비수계 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <45> 일반적으로 리튬 전지의 충방전 거동은 전극의 표면에 형성되는 피막의 성질에 의해 큰 영향을 받는다. 특히 충방전시 애노드인 리튬 금속을 함유하는 전극 표면에 형성된 수지상 리튬은 전지 단락의 원인이 될 뿐만 아니라 전지의 수명에도 악영향을 미치게 된다.
- <46> 리튬 전지는 충전후, 애노드 표면에 전해액의 분해 반응에 의한 SEI(Solid Electrolyte Interface)가 생성되며, 이는 수지상 리튬의 생성을 억제하는 역할을 하면서 애노드 표면에서의 부반응을 효과적으로 억제시켜 전지 수명 특성을 개선하는 역할을 한다. 그러나 충방전이 반복됨에 따라 이러한 SEI조차도 열화되어 애노드 표면에서 전해액이 계속적으로 분해하게 된다. 이에 본 발명에서는 리튬 전지를 구성하는 비수계 전해액의 조성을 최적화시켜 리튬 금속 표면에서 수지상 리튬의 형성을 억제하여 충방전 효율을 개선하고자 한 것이다.
- <47> 리튬염과 유기용매로 이루어지는 본 발명의 유기 전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 화합물중 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.
- <48> <화학식 1>

<49>



<50> 상기 식중, R_1 은 수소원자, 할로젠원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기, 또는

$$R_3-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$$

(상기 식중, R_3 는 수소원자, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다)을 나타내며,

<51> R_2 는 수소원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

<52> 상기 화학식 1의 화합물은 첨가물의 형태로 비수계 전해액에 첨가되어 리튬 금속을 포함하는 전극 표면상에서 수지상 리튬이 형성되는 것을 억제하게 된다. 보다 구체적으로 상기 화학식 1의 화합물은 그 분자 구조 내에 필수적으로 공명(resonance) 구조를 가지고 있으므로 전해액 내에 존재하는 리튬 이온과 반응하여 킬레이트 화합물을 형성하게 된다.

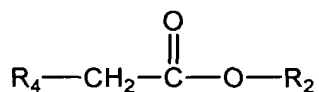
<53> 이와 같은 킬레이트 화합물은 충전시 리튬 금속 표면에 흡착되어 리튬 금속과 전해질과의 직접적인 접촉을 억제하게 된다. 따라서 킬레이트 화합물에 의해 리튬 금속 표면에서 전해액의 분해 반응이 현저하게 억제된다. 따라서 이를 포함한 비수계 전해액을 채용하여 만든 리튬 전지는 그렇지 않은 경우와 비교하여 리튬의 충방전 효율이 매우 향상된다.

<54> 상기 화학식 1의 화합물은 유기용매 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부의 함량으로 첨가될 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물의 함량이 0.01 중량부 미만이면 목적하는 효과를 얻기가 곤란하며, 5중량부를 초과하는 경우에는 리튬 표면에 흡착되는 화합물의 두께가 필요이상으로 증가하여 리튬 이온 전도도가 현저하게 감소하는 문제가 있어 바람직하지 않다.

<55> 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 2의 아세테이트계 화합물 또는 하기 화학식 3의 말로네이트계 화합물을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

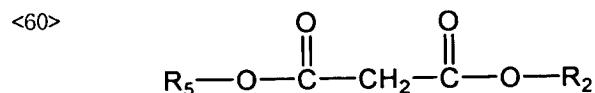
<56> <화학식 2>

<57>



<58> 식중, R₄는 수소원자, 할로젠원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기를 나타내며, R₂는 상기 정의한 바와 같다.

<59> <화학식 3>



<61> 식중, R₅는 수소원자, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, R₂는 상기 정의한 바와 같다.

<62> 상기 화학식 2의 화합물로서는 디메틸 아세테이트, 메틸-에틸 아세테이트, 메틸-부틸 아세테이트, 디에틸 아세테이트, 에틸-메틸 아세테이트, 에틸-부틸 아세테이트, 디부틸 아세테이트, 부틸-에틸 아세테이트, 부틸-메틸 아세테이트 등을 사용할 수 있다.

<63> 상기 화학식 3의 화합물로서는 디메틸 말로네이트, 메틸-에틸 말로네이트, 메틸-부틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트, 에틸-메틸 말로네이트, 에틸-부틸 말로네이트, 디부틸 말로네이트, 부틸-에틸 말로네이트, 부틸-메틸 말로네이트 등을 사용할 수 있다.

<64> 본 발명의 비수계 전해액을 구성하는 유기용매로서는 폴리글라임계 화합물, 옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 및 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 사용할 수 있다.

<65> 상기 폴리글라임계 화합물로서는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃}, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅}, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃}, 및 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르

{C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅}로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

<66> 상기 디옥소란계 화합물로서는 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 및 4-에틸-1,3-디옥소란 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

<67> 상기 카보네이트계 화합물로서는 메틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<68> 바람직한 유기용매의 예로서는 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)의 혼합물; 디글라임(DGM)(일명, "디에틸렌글리콜 디메틸에테르"라고 함), 디메톡시에탄(DME) 및 1,3-디옥소란(DOX)의 혼합물; 등을 들 수 있다.

<69> 본 발명의 비수계 전해액에 있어서, 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 과염소산 리튬(LiClO₄), 사불화붕산 리튬(LiBF₄), 육불화인산 리튬(LiPF₆), 삼불화메탄술포산 리튬(LiCF₃SO₃) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드(LiN(CF₃SO₂)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다. 그리고 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 농도가 0.5M 미만이면, 리튬의 이온전도도가 낮고, 2.0M을 초과하면 리튬염과 리튬금속과의 반응이 현저하게 발생하여 바람직하지 못하다.

<70> 상술한 바와 같은 본 발명의 비수계 전해액은 모든 통상적인 리튬 전지에 적용가능하다. 여기에서 리튬 전지는 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지, 리튬 고분자 전지 및 리튬 설퍼 전지를 모두 통칭한다.

<71> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 약 12 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 알킬 라디칼은 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬 라디칼이 더욱 더 바람직하다.

<72> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 바람직한 알콕시 라디칼이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 상기 알콕시 라디칼은 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시 라디칼을 제공할 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 할로알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시를 들 수 있다.

<73> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알케닐기는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 탄소수 2 내지 30의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소기를 의미

한다. 바람직한 알케닐기는 쇠 내에 2 내지 12개의 탄소원자를 가지며, 더욱 바람직하게는 쇠 내에 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는다. 분지형은 하나 이상의 저급알킬 또는 저급 알케닐기가 알케닐 직쇄에 부착된 것을 의미한다. 이러한 알케닐기는 치환되지 않거나, 할로, 카르복시, 히드록시, 포밀, 설펜, 설피노, 카바모일, 아미노 및 이미노를 포함하지만, 이들에 제한되지 않는 하나 이상의 기에 의해 독립적으로 치환될 수 있다. 이와 같은 알케닐기의 예로서는 에테닐, 프로페닐, 카르복시에테닐, 카르복시프로페닐, 설피노에테닐 및 설펜노에테닐 등이 있다.

<74> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이다. 상기 아릴기는 히드록시, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 3개의 치환기를 가질 수 있다.

<75> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴옥시기는 아릴-O-를 의미한다. 아릴옥시기중 아릴에 대한 정의는 상기한 바와 같다.

<76> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 20의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 라디칼을 의미한다. 또한, 상기 용어는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 라디칼을 의미한다. 대표적인 예

로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이속사졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, 4-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐, 및 이들의상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀리닐 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

<77> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴옥시기는 헤테로아릴-O-을 의미하며, 헤테로아릴옥시기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상기 정의한 바와 같다.

<78> 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지를 제조하는 과정을 살펴보면 다음과 같다.

<79> 먼저, 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 캐소드와 애노드를 각각 제조한다. 이 때 캐소드는 리튬복합산화물, 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y (x \text{는 } 2.5-20, y \geq 2)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 애노드는 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합 전극인 것이 바람직하다.

<80> 그 후, 상기 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣어 전지를 조립한다.

<81> 이후 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내에, 본 발명의 비수계 전해액을 주입함으로써 리튬 전지가 완성된다.

- <82> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 예시하기로 하되, 본 발명의 보호범위가 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <83> 하기 실시예는 본 발명의 비수계 전해액을 이용한 리튬 전지의 충방전 효율 특성을 살펴보기 위하여 반쪽 전지(half cell)인 2016 타입의 코인 전지를 제작한 예이다.
- <84> <실시예 1>
- <85> 캐소드와 애노드로서 리튬 금속 전극을 모두 사용하였고, 이들 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이타(Ashai사)를 개재하여 전극 구조체를 형성하였다.
- <86> 상기 전극 구조체를 전지 케이스내에 수납시킨 다음, 여기에 비수계 전해액을 주입하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.
- <87> 상기 비수계 전해액에 사용되는 리튬염으로서는 1.15M LiPF₆를 사용하였으며, 유기 용매로서는 EC/DMC/EMC/PC(부피비 3/3/3/1)를 사용하였고, 상기 유기용매 100중량부에 대하여 디메틸 말로네이트 0.01중량부를 첨가하였다.
- <88> <실시예 2>
- <89> 디메틸 말로네이트 0.03중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.
- <90> <실시예 3>
- <91> 디메틸 말로네이트 0.05중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.
- <92> <실시예 4>

<93> 디메틸 말로네이트 0.1중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<94> <실시예 5>

<95> 디메틸 말로네이트 0.2중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<96> <실시예 6>

<97> 디메틸 말로네이트 0.5중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<98> <실시예 7>

<99> 실시예 1에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.01중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<100> <실시예 8>

<101> 실시예 1에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.03중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<102> <실시예 9>

<103> 실시예 1에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.05중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<104> <실시예 10>

<105> 실시예 1에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.1중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<106> <실시예 11>

<107> 실시예 1에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.2중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<108> <실시예 12>

<109> 설퍼 70중량부, 카본(Ketjen black) 10중량부, 폴리에틸렌옥사이드 20중량부를 아세토니트릴과 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 준비하였다.

<110> 카본이 코팅된 Al 기재 상부에 상기 캐소드 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 캐소드를 제조하였다.

<111> 이와 별도로, 애노드로는 리튬 금속 전극을 사용하였다.

<112> 상기 캐소드와 애노드 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재한 다음, 이를 전지 케이스내에 수납하였다. 이어서, 상기 전지 케이스내에 비수계 전해액을 주입하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<113> 상기 전해액은 리튬염으로서, 1M LiN(SO₂CF₃)₂와, 유기용매로서

DGM/DME/DOX(4/4/2) 혼합물을 사용하였으며, 상기 유기용매 100중량부에 대하여 디메틸 말로네이트 0.01중량부를 첨가하였다.

<114> <실시예 13>

<115> 디메틸 말로네이트 0.03중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<116> <실시예 14>

<117> 디메틸 말로네이트 0.05중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<118> <실시예 15>

<119> 디메틸 말로네이트 0.1중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<120> <실시예 16>

<121> 디메틸 말로네이트 0.2중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<122> <실시예 17>

<123> 실시예 12에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.05 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<124> <실시예 18>

<125> 실시예 12에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.1중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<126> <실시예 19>

<127> 실시예 12에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 0.5중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<128> <실시예 20>

<129> 실시예 12에서 디메틸 말로네이트 0.01 중량부 대신에 에틸 부틸 아세테이트 1.0중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<130> <비교예 1>

<131> 전해액 제조시 디메틸말로네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 2차 전지를 완성하였다.

<132> <비교예 2>

<133> 전해액 제조시 디메틸말로네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<134> 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 얻어진 리튬 이온 2차 전지에 대하여 충방전 효율 특성을 측정하여 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 첨가물인 디메틸 말로네이트를 포함하지 않는 비교예 1의 경우와 비교하여 실시예 1 내지 6의 리튬 이온 2차 전지가 충방전 효율이 우수함을 알 수 있다.

<135> 마찬가지로, 상기 실시예 7 내지 11 및 비교예 1에서 얻어진 리튬 이온 2차 전지에 대하여 충방전 효율 특성을 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 바와 같이 본

발명의 첨가물인 에틸 부틸 아세테이트를 포함하지 않는 비교예 1의 경우와 비교하여 실시예 7 내지 11의 리튬 이온 2차 전지가 충방전 효율이 우수함을 알 수 있다.

<136> 또한 상기 실시예 12 내지 16 및 비교예 2에서 얻어진 리튬 설퍼 전지에 대하여 충방전 효율을 측정하여 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이 본 발명의 첨가물인 디메틸 말로네이트를 포함하지 않는 비교예 2의 경우와 비교하여 실시예 12 내지 16의 리튬 설퍼 전지가 충방전 효율이 우수함을 알 수 있다.

<137> 마찬가지로 상기 실시예 17 내지 20 및 비교예 2에서 얻어진 리튬 설퍼 전지에 대하여 충방전 효율을 측정하여 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이 본 발명의 첨가물인 에틸 부틸 아세테이트를 포함하지 않는 비교예 2의 경우와 비교하여 실시예 17 내지 20의 리튬 설퍼 전지가 충방전 효율이 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<138> 본 발명에 따른 첨가물을 포함하는 비수계 전해액은 리튬 금속의 안정화 효과가 우수하고 리튬 이온의 이온 전도도를 증가시킴으로써 리튬의 충방전 효율을 매우 향상시킨다. 이와 같은 비수계 전해액은 애노드로서 리튬 금속을 포함하는 전극을 사용하는 리튬 전지 및 리튬 설퍼 전지 등에 유용하게 적용가능하다.

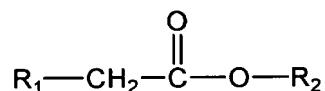
【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬염과 유기용매로 이루어진 비수계 전해액에 있어서,

하기 화학식 1로 나타내는 화합물중 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해액:

<화학식 1>



상기 식중, R_1 은 수소원자, 할로겐원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기, 또는

$$R_3-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$$

(상기 식중, R_3 는 수소원자, 할로겐원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다)을 나타내며,

R_2 는 수소원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

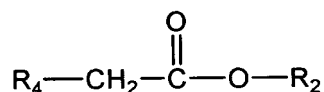
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물의 함량이 상기 유기용매 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액:

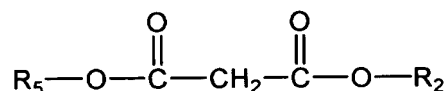
< 화학식 2 >



식중, R_4 는 수소원자, 할로젠원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴옥시기를 나타내며,

R_2 는 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

< 화학식 3 >



식중, R_5 는 수소원자, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기를 나타내며, R_2 는 상기 정의한 바와 같다.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물이 디메틸 아세테이트, 메틸-에틸 아세테이트, 메틸-부틸 아세테이트, 디에틸 아세테이트, 에틸-메틸 아세테이트, 에틸-부틸 아세테이트, 디부틸 아세테이트, 부틸-에틸 아세테이트, 또는 부틸-메틸 아세테이트인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 화학식 3의 화합물이 디메틸 말로네이트, 메틸-에틸 말로네이트, 메틸-부틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트, 에틸-메틸 말로네이트, 에틸-부틸 말로네이트, 디부틸 말로네이트, 부틸-에틸 말로네이트, 또는 부틸-메틸 말로네이트인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 유기용매가 폴리글라임계 화합물, 디옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 및 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 폴리글라이메 화합물이 디에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃}, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅}, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃}, 및 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅}로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 8】

제6항에 있어서, 상기 디옥소란계 화합물이 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 9】

제6항에 있어서, 상기 카보네이트계 화합물이 메틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 리튬염의 농도가 0.5 내지 2.0M인 것을 특징으로 하는 비수계 전해액.

【청구항 11】

캐소드;

애노드 ;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이타; 및

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 비수계 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 12】

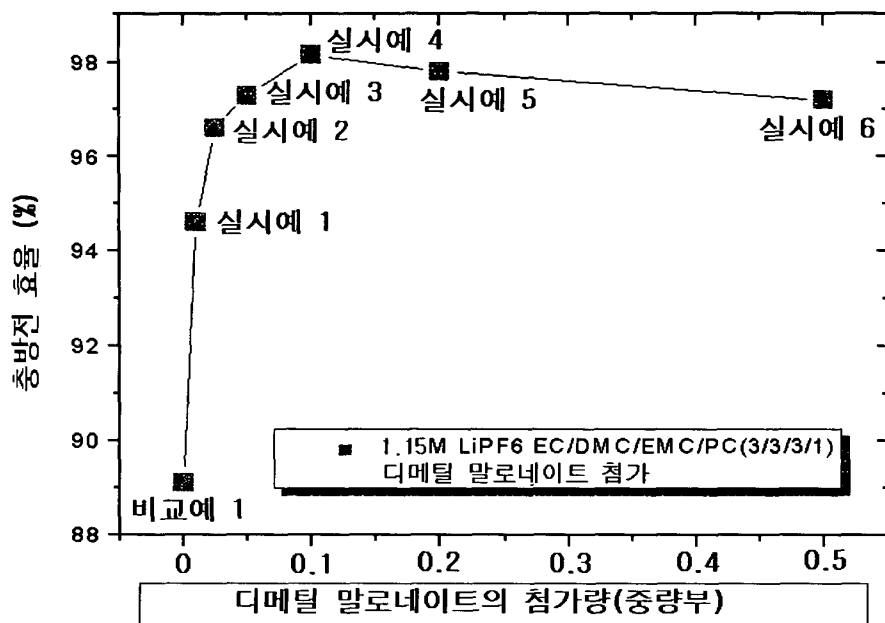
제11항에 있어서, 상기 캐소드가 리튬복합산화물, 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y$ (x 는 2.5-20, $y \geq 2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 13】

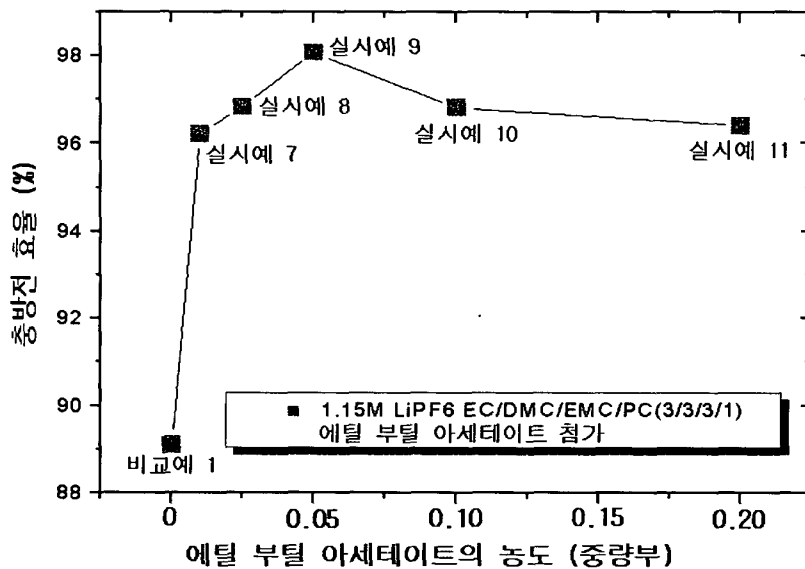
제11항에 있어서, 상기 애노드가 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합전극인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【도면】

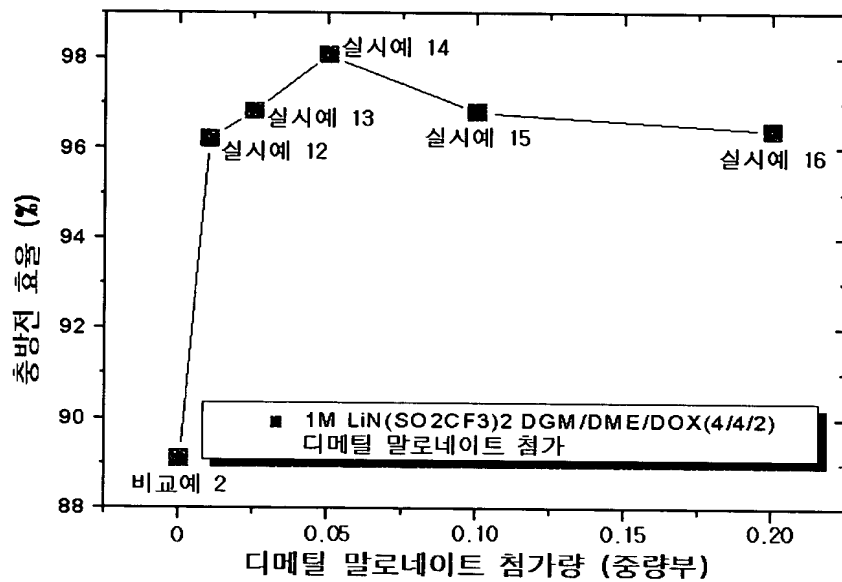
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

